

УДК 539.26

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО РЕНТГЕНОФАЗОВОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ В РУДНОМ СЫРЬЕ И ПРОДУКТАХ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ

*Н.В. Смагунов**Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.**664033, Иркутск, Фаворского, 1а**e-mail: nicksm@igc.irk.ru*

Поступила в редакцию 8 апреля 2004 г., после исправления - 14 мая 2004 г.

С помощью аппарата математического планирования эксперимента количественно оценены погрешности результатов рентгенофазового анализа, обусловленные химическим составом проб, и установлены причины наблюдаемых эффектов. Опираясь на полученную информацию, предложен способ анализа, основанный на использовании множественной линейной регрессии. Разработана методика анализа сульфидных минералов в рудном сырье и продуктах его переработки. Оценены ее метрологические характеристики.

**Смагунов Николай Владимирович – научный сотрудник лаборатории экспериментальной геохимии.**

**Область научных интересов: рентгенофазовый анализ, минералы, синтез, благородные металлы.**

**Автор 26 печатных работ.**

Физико-химические свойства образца оказывают влияние на интенсивность рентгенофракционных максимумов через изменение его поглощающих характеристик, наложение дифракционных максимумов других компонентов пробы, а также через эффекты микроабсорбционной неоднородности, которые обусловлены соотношением размера частиц  $D$  образца с толщиной слоя  $l$ , эффективно отражающего рентгеновское излучение. Цель работы состоит в количественной оценке указанных эффектов при рентгенофазовом анализе сульфидных минералов в рудах и продуктах их переработки и изыскании способа их учета.

Для количественной оценки влияния физико-химических свойств образца на интенсивность дифракционных максимумов сульфидных минералов при рентгенофазовом анализе рудного сырья и продуктов его переработки применили аппарат математического планирования эксперимента [1]. Факторами служили содержания пирита ( $\text{FeS}_2$ ), арсенопирита ( $\text{FeAsS}$ ), пирротина ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), галенита ( $\text{PbS}$ ), сфалерита ( $\text{ZnS}$ ), антимонита ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) и кварца ( $\text{SiO}_2$ ) в анализируемых пробах. Значения нулевых уровней и интервалов ва-

рьирования факторов выбирались с учетом возможного изменения их в исследуемых продуктах. Откликом  $y_i$  служила интенсивность дифракционного максимума  $I_i$  определяемого минерала  $i$ , зарегистрированная в соответствующих углах дифракции.

Состав рудного сырья и продуктов его переработки имитировали с помощью минералов  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{FeAsS}$ ,  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , изменяя их содержание в синтетических смесях в соответствии с матрицей планирования. При этом вмещающей средой, с помощью которой доводили смеси до 100 %, являлся кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ). Для сокращения числа опытов использовали планирование по схеме дробного факторного эксперимента (полуреплика) [1]. При одновременной оценке влияния всех изучаемых факторов на функцию отклика достоверность эксперимента может быть очень низкой из-за наложения линий рентгенодифракционных спектров этих минералов, поэтому взаимное влияние компонентов оценивали, разделив всю совокупность сульфидных минералов, которые могут присутствовать в анализируемых продуктах, на три группы. Первую группу составили пирит, пирротин, арсе-

нопирит; вторую - арсенопирит, сфалерит, галенит; третью - пирит, антимонит, галенит. В каждую группу, кроме рудных минералов, ввели кварц, как влияющий фактор, и кальцит - в качестве вмещающей среды. Во всех трех системах четвертому фактору, роль которого выполнял кварц, было сделано присвоение  $x_4 = x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$ . Взаимное влияние компонентов в исследуемых смесях аппроксимировали линейным полиномом:  $y_i = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_jx_j \dots$ , коэффициенты  $a_j$  которого количественно характеризуют влияния  $j$ -того компонента на интенсивность  $I_j$  дифракционного максимума компонента  $i$ . Для оценки значимости коэффициентов  $a_j$  (их доверительных интервалов  $\Delta a_j$ ) каждый опыт матрицы планирования повторяли дважды, начиная с приготовления смеси.

Условия проведения математического планирования эксперимента для указанных выше систем (групп) минералов приведены в табл. 1. Интенсивности  $I_j$  дифракционных максимумов измеряли методом дискретного сканирования на дифрактометре ДРОН-3 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, режим работы рентгеновской трубки: 40 кВ, 30 мА).

Таблица 1  
Условия проведения математического планирования эксперимента.

№ системы	Фактор	Нулевой уровень	Интервал варьирования
I	$x_1$ - содержание пирита, %	5,5	4,5
	$x_2$ - содержание пирротина, %	2	1
	$x_3$ - содержание арсенопирита, %	3	2
	$x_4$ - содержание кварца, %	42,5	27,5
II	$x_1$ - содержание арсенопирита, %	5	2
	$x_2$ - содержание сфалерита, %	3	2
	$x_3$ - содержание галенита, %	1,75	1,25
	$x_4$ - содержание кварца, %	42,5	17,5
III	$x_1$ - содержание пирита, %	5	2
	$x_2$ - содержание антимонита, %	3	2
	$x_3$ - содержание галенита, %	1,75	1,25
	$x_4$ - содержание кварца, %	42,5	17,5

Моделю зависимостей интенсивности  $I_j$  от химического состава образца получали для экспериментальных  $I_j^{\text{э}}$  и теоретических  $I_j^{\text{т}}$  значений интенсивностей дифракционных максимумов. Значения  $I_j^{\text{т}}$  рассчитывали по классическому уравнению Александера и Клуга [2, 3], принимая, что наложения дифракционных максимумов и эффекты микроабсорбционной неоднородности отсутствуют. Для упрощения сопоставления моде-

лей их коэффициенты нормировали относительно свободного члена  $a_0$ .

**Система пирит-пирротин-арсенопирит-кварц.** При определении пирита аналитическим параметром служил дифракционный максимум  $hkl$  (200) с  $d=0,271$  нм. Воспроизводимость измерения его интенсивности характеризовалась относительным стандартным отклонением (ОСО)

$S_{\text{тв}} = 0,10$ , что обеспечило доверительный интервал нормированных коэффициентов  $\Delta a = 0,06$ .

Модель зависимости интенсивности дифракционного максимума пирита  $I_{\text{FeS}_2}$  от указанных факторов имела вид (подчеркнуты значимые коэффициенты):

$$I_{\text{FeS}_2} = 1 + 0,74x_1 + 0,03x_2 + 0,06x_3 + 0,12x_4 \quad (1)$$

Из уравнения (1) следует, что с ростом содержания арсенопирита и кварца значение  $I_{\text{FeS}_2}$  увеличивается. Влияние кварца на  $I_{\text{FeS}_2}$  обусловлено уменьшением массового коэффициента поглощения смесей, соответствующих верхнему уровню фактора, по сравнению с образцом, химический состав которого соответствует нулевым уровням факторов (условно назовем его нулевым образцом). Массовый коэффициент поглощения излучения  $\text{CuK}\alpha$ -линии нулевым образцом равен  $69 \text{ см}^2/\text{г}$ , в то время как для кварца -  $\mu_{\text{SiO}_2} = 35 \text{ см}^2/\text{г}$ . При увеличении содержания арсенопирита значение  $I_{\text{FeS}_2}$  должно уменьшаться, так как  $\mu_{\text{FeAsS}}$  равен  $159 \text{ см}^2/\text{г}$ . Этот эффект арсенопирита подтверждает модель, полученная с использованием теоретических интенсивностей дифракционного максимума пирита:

$$I_j^T = 1 + 0,79x_1 - 0,03x_2 - 0,03x_3 + 0,13x_4 \quad (2)$$

Наблюдаемое несоответствие знаков коэффициентов в уравнениях (1) и (2) связано с наложением «хвоста» рефлекса арсенопирита  $hkl$  (202) с  $d = 0,268\text{--}0,266 \text{ нм}$  на аналитический

максимум пирита. Незначимость коэффициента  $a_2$  обусловлена узким интервалом варьирования пирротина в образцах. Из сопоставления эмпирической и теоретической моделей для пирита видно, что значения коэффициентов  $a_2^T$  и  $a_2^E$  при  $x_1$  и  $x_4$ , оказывающих основное влияние на величину  $I_{\text{FeS}_2}$  близки по величине.

Влияние компонентов смеси на аналитические максимумы пирротина и арсенопирита в этой системе не представилось возможным оценить вследствие малости их содержаний в образцах, соответствующих нижним уровням этих факторов матрицы планирования.

**Система арсенопирит-сфалерит-галенит-кварц.** Как показывают модели (табл. 2), с ростом содержания сфалерита ( $x_2$ ) и галенита ( $x_3$ ) интенсивность максимума арсенопирита уменьшается, что обусловлено увеличением массового коэффициента поглощения для смесей, соответствующих верхним уровням сфалерита или галенита по сравнению с нулевым образцом. Положительный знак коэффициента  $a_4$  обусловлен уменьшением поглощающей способности образца с ростом в нем содержания кварца.

Сопоставление коэффициентов теоретической и эмпирической моделей (табл. 2), полученных для сфалерита, показывает, что влияние арсенопирита и кварца на интенсивность  $I_{\text{ZnS}}$  также связано с изменением поглощающих характеристик образцов.

Таблица 2

Математические модели зависимости интенсивности дифракционных максимумов от химического состава образцов

Система	№ модели	Определяемый минерал	d, нм	Полиномиальные модели		$\Delta a_j$
				теоретические	экспериментальные*	
I	(1)	Пирит	0,271	$1 + 0,79x_1 - 0,03x_2 - 0,03x_3 + 0,13x_4$	$1 + 0,74x_1 + 0,03x_2 + 0,06x_3 + 0,12x_4$	0,06
	(2)	Арсенопирит	0,268–0,266	$1 + 0,37x_1 - 0,003x_2 - 0,03x_3 + 0,15x_4$	$1 + 0,39x_1 - 0,06x_2 - 0,05x_3 + 0,09x_4$	0,05
II	(3)	Сфалерит	0,313	$1 - 0,04x_1 + 0,67x_2 - 0,04x_3 + 0,16x_4$	$1 - 0,05x_1 + 0,63x_2 + 0,02x_3 + 0,14x_4$	0,02
	(4)	Галенит	0,344	$1 - 0,03x_1 - 0,01x_2 + 0,70x_3 + 0,15x_4$	$1 - 0,04x_1 - 0,02x_2 + 0,60x_3 + 0,18x_4$	0,02
III	(5)	Пирит	0,271	$1 + 0,37x_1 - 0,05x_2 - 0,03x_3 + 0,14x_4$	$1 + 0,38x_1 - 0,03x_2 + 0,004x_3 + 0,12x_4$	0,04
	(6)	Антимонит	0,356	$1 - 0,04x_1 + 0,64x_2 - 0,04x_3 + 0,14x_4$	$1 + 0,03x_1 + 0,64x_2 + 0,02x_3 + 0,09x_4$	0,05
	(7)	Галенит	0,343	$1 - 0,05x_1 - 0,06x_2 + 0,70x_3 + 0,15x_4$	$1 + 0,03x_1 - 0,05x_2 + 0,57x_3 + 0,19x_4$	0,03

Примечание: подчеркнуты значимые коэффициенты

Изменение знака эмпирического коэффициента  $a_3$  на положительный обусловлено, вероятно, эффектом микроабсорбционной неоднородности: при одинаковых содержаниях галенита и, например, кальцита вероятность «встречи» рентгеновского кванта с частицей первого минерала в 2,8 раза меньше, чем второго, т.е., меньше вероятность быть поглощенным галенитом. Ин-

тенсивность дифракционного максимума  $I_{\text{PbS}}$  галенита (модель 4) уменьшается с ростом содержания арсенопирита и сфалерита вследствие увеличения массовых коэффициентов поглощения излучения  $\text{CuK}\alpha$ -линии образцами, соответствующими верхним уровням по сравнению с нулевым образцом: значения  $\mu$  равны соответственно 159, 69 и 62  $\text{см}^2/\text{г}$ . Положительный знак коэф-

фициента  $a_4$  также связан с изменением поглощающих характеристик образцов. Значимое различие коэффициентов  $a_4^3 > a_4^T$  ( $0,16 \leq a_4^3 \leq 0,20$ ) объясняется наложением «хвоста» линии кварца  $hkl(101)$  с  $d = 0,335$  нм на аналитический максимум галенита.

**Система пирит–антимонит–галенит–кварц.** Как видно из моделей (5)–(7) (табл. 2), с ростом содержания кварца интенсивность аналитических максимумов всех определяемых компонентов увеличивается за счет уменьшения поглощающей способности образца. Изменение знака эмпирического коэффициента  $a_1$  по сравнению с теоретическим для моделей галенита, вероятно, связано с ростом интенсивности фона при увеличении содержания пирита в образце, что обусловлено возбуждением К-серии атомов Fe излучением CuK-серии: флуоресцентное излучение Fe увеличивает интенсивность фона. Для антимонита этот эффект также должен иметь место: незначимость коэффициента  $a_1 = 0,03$  связана с худшей воспроизводимостью измерения его отклика ( $\Delta a = 0,05$ ) по сравнению с откликом для галенита ( $\Delta a = 0,03$ ).

Интенсивность дифракционного максимума галенита зависит от содержания в пробах антимонита и кварца, что обусловлено изменением поглощающих характеристик образцов по сравнению с нулевым: значения  $\mu$  равны 221, 35 и 68 см<sup>2</sup>/г соответственно для антимонита, кварца и нулевого образца. Отметим, что причина несоответствия отношений  $\mu_{Sb_2S_3} / \mu_0 = 3,25$  и  $\mu_0 / \mu_{SiO_2} = 1,94$  и коэффициентов  $a_4 / a_2$  заключается в различии интервалов варьирования этих факторов (табл. 1).

Таким образом, полученные математические модели зависимости интенсивности дифракционного максимума от химического состава образца показывают, что наблюдаемые эффекты, в основном, определяются поглощением рентгеновского излучения в образце и в меньшей степени наложением дифракционных максимумов других минералов, присутствующих в пробе. Первый эффект можно учесть способами внутреннего стандарта или абсорбционно-дифракционным [3], но с их помощью не учесть наложение дифракционных максимумов других минералов присутствующих в пробе.

**Выбор градуировочной функции и метрологические исследования методики.** Моделирование зависимости интенсивности дифракционного максимума от химического состава образ-

ца позволяет предложить способ для количественного определения сульфидных минералов с помощью рентгенофазового анализа, основанный на использовании линейных уравнений множественной регрессии. В качестве переменных в них можно использовать интенсивности дифракционных максимумов определяемых и мешающих компонентов и поглощающие характеристики образца. Экспериментальное определение значений массового коэффициента поглощения образцом излучения CuK $\alpha$ -линии ( $\lambda = 0,154$  нм) для анализируемых материалов практически осуществить трудно, так как они характеризуются значительной поглощающей способностью, поэтому значения  $\mu$  измеряли для излучения NbK $\alpha$ -линии ( $\lambda = 0,074$  нм). В этих условиях в число мешающих, кроме минералов, дифракционные максимумы которых налагаются на измеряемое аналитическое отражение, следует включить минералы, содержащие элементы, имеющие края поглощения в интервале длин волн CuK $\alpha$  и NbK $\alpha$ . К таким элементам относятся: Pb ( $\lambda_{L_1} = 0,078$  нм,  $\lambda_{L_{II}} = 0,081$  нм,  $\lambda_{L_{III}} = 0,095$  нм), As ( $\lambda_{K_{\alpha}} = 0,104$  нм) и Zn ( $\lambda_{K_{\alpha}} = 0,128$  нм). Опираясь на полученные математические модели и учитывая последнее замечание, для определения сульфидных минералов можно предложить следующий вид градуировочных функций:

$$\begin{aligned} C_{FeS_2} &= a_0 + a_1 I_{FeS_2} + a_2 I_{FeAsS} + a_3 I_{PbS} + a_4 I_{ZnS} + a_5 1/\mu; \\ C_{FeAsS} &= a_0 + a_1 I_{FeAsS} + a_2 I_{PbS} + a_3 I_{ZnS} + a_4 1/\mu; \\ C_{ZnS} &= a_0 + a_1 I_{ZnS} + a_2 I_{PbS} + a_3 I_{SiO_2} + a_4 1/\mu; \\ C_{PbS} &= a_0 + a_1 I_{PbS} + a_2 I_{FeAsS} + a_3 I_{ZnS} + a_4 1/\mu; \\ C_{Sb_2S_3} &= a_0 + a_1 I_{Sb_2S_3} + a_2 I_{SiO_2}; \end{aligned} \quad (8)$$

где  $a_0, a_1, \dots$  - эмпирические коэффициенты, определяемые с помощью образцов известного химического состава (образцов сравнения);

C и I - соответственно содержание компонента и интенсивность его дифракционного максимума, обозначенных соответствующим индексом. Отметим, что значения  $I_{SiO_2}$  измеряли на дифракционном отражении от плоскости  $hkl(110)$  с  $d = 0,426$  нм.

Для учета нестабильности и дрейфа работы аппаратуры периодически (примерно через 2 часа работы) регистрировали интенсивность ( $I_0$ ) образца-репера (стандартный образец аналитического сигнала). В уравнениях (8) использовали относительные интенсивности аналитических линий определяемых ( $I_i/I_0$ ) и мешающих ( $I_j/I_0$ ) минералов. В этих условиях коэффициенты уравнений (8) считали постоянными. Их значения определяли вновь после юстирования и ремонта дифрактометра.

Для определения коэффициентов готовили синтетические смеси с различными содержаниями мешающих и определяемых компонентов, имитирующих состав анализируемых материалов. Значения  $\mu$  измеряли на рентгеновском спектрометре КРУС-2 (экспериментальные мастерские Ростовского государственного университета, Ростов-на-Дону). Целесообразно указать, что для этих целей также можно использовать рентгеновское излучение радиоактивного источника. Искомые коэффициенты  $a_j$  определяли, решая переопределенную систему уравнений (8) методом наименьших квадратов. После этого с помощью уравнений (8) анализировали пробы и синтетические смеси сульфидных минералов, кварца и кальцита, имитирующих руды и продукты их обогащения.

Таблица 3

Метрологические характеристики разработанной методики анализа сульфидных минералов

Минерал	Относительное стандартное отклонение			Предел обнаружения
	$S_{\text{гв}}$	$S_{\text{грд}}^M$	$S_{\text{грд}}^P$	$C_{\text{пр}}, \%$
Пирит	0,08	0,06	0,11	0,7
Арсенопирит	0,10	0,06	0,07	2,6
Сфалерит	0,08	0,07	0,13	0,5
Галенит	0,06	0,09	0,24	0,6
Антимонит	0,08	0,06	0,09	2,0

Проведены метрологические исследования

разработанной методики: установлены оценки внутрилабораторной прецизионности ( $S_{\text{гв}}$ ), правильности и чувствительности результатов анализа (табл. 3). Значения  $S_{\text{гв}}$  рассчитывали, обрабатывая повторные результаты анализов текущих проб, выполненные в разные дни. Наличие в них систематических погрешностей оценивали с помощью синтетических смесей разнообразного состава. Расхождение результатов анализа от действительных содержаний компонентов в смеси, характеризовали ОСО  $S_{\text{грд}}^M$ . Для сравнения приведены значения ОСО  $S_{\text{грд}}^P$ , характеризующие отклонения действительных содержаний сульфидных минералов от результатов анализа, установленных прямым сопоставлением интенсивностей аналитических отражений от пробы и образца сравнения (прямой внешний стандарт) [3]. Как видно из табл. 3, коррекция по уравнениям (8) примерно в два раза улучшает правильность определения сульфидных минералов: значения  $S_{\text{грд}}^M$  приблизительно равны  $S_{\text{гв}}$ . Исключение составляют результаты определения арсенопирита, для которых улучшений по сравнению с прямым внешним стандартом практически не наблюдается.

Чувствительность методики характеризовали пределом обнаружения ( $C_{\text{пр}}$ ) минералов с использованием 3 $\sigma$ -критерия (табл. 3).

Работа выполнена при поддержке РФФИ по гранту № 00-05-64577.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Адлер Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П.Адлер, Е.В.Маркова, Ю.А.Грановский. М: Наука, 1971. 284 с.
2. Klug H. X-ray Diffraction Procedures for Polycrystal Line and Amorphous Materials / H.Klug, L.Alexander. New-York: 1974. 716 p.
3. Зевин Л.С. Количественный рентгенографический фазовый анализ / Л.С.Зевин, Л.Л.Завьялова. М.: Недра, 1974. 184 с.

\* \* \* \* \*

DEVELOPMENT OF THE METHOD OF QUANTITATIVE X-RAY DETERMINATION OF SULFIDE MINERALS IN RAW ORE MATERIALS AND PRODUCTS OF THEIR RECOVERY  
N.V.Smagunov

The uncertainties in the results of X-ray phase analysis due to variations in chemical composition of the samples are quantitatively evaluated using the method of mathematical planning of experiment. The origin of the effects observed is explained. On the base of the information obtained the method of analysis is proposed utilizing the multiple linear regression. The method of the analysis of sulfide minerals in raw ore materials and in the products of their processing is developed. The metrological characteristics are estimated.